

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-005370

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/32

G03F 7/38

H01L 21/027

(21)Application number : 2001-186416

(71)Applicant : HITACHI LTD

HITACHI ULSI SYSTEMS CO LTD

(22)Date of filing : 20.06.2001

(72)Inventor : YOKOYAMA YOSHIYUKI

HATTORI KOJI

SHIRAISHI HIROSHI

TANAKA TOSHIHIKO

KIMURA KAORI

(54) PATTERN FORMING METHOD AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of forming a high resolution negative type pattern.

SOLUTION: In the pattern forming method using a radiation sensitive composition containing a copolymer having a hydroxycarboxylic acid structure moiety and a compound which generates an acid when irradiated with radiation, when the mole fraction of the hydroxycarboxylic acid structure moiety at the time when the velocity of dissolution of the copolymer in an aqueous alkali solution having a concentration of b% becomes 10 nm/sec is represented by a%, the mole fraction of the hydroxycarboxylic acid structure of the copolymer in the radiation sensitive composition is adjusted to the range from (a+5)% to (a+20)%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-5370

(P 2 0 0 3 - 5 3 7 0 A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テームコード (参考)
G03F 7/038	601	G03F 7/038	2H025
7/32		7/32	2H096
7/38	511	7/38	511
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全12頁)

(21) 出願番号	特願2001-186416 (P 2001-186416)	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成13年6月20日 (2001.6.20)	(71) 出願人	000233169 株式会社日立超エル・エス・アイ・システムズ 東京都小平市上水本町5丁目22番1号
		(72) 発明者	横山 義之 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(74) 代理人	100068504 弁理士 小川 勝男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パタン形成方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

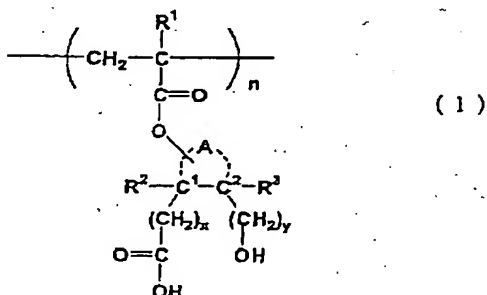
【課題】 高解像度のネガ型のパタン形成が可能な方法を提供すること。

【解決手段】 ヒドロキシカルボン酸構造の部分を含む共重合体と、放射線の照射により酸を発生する化合物を含む感放射線組成物を用いてパタン形成を行うものであって、このヒドロキシカルボン酸構造の部分を含む共重合体の塗膜が濃度 $b\%$ のアルカリ水溶液中での溶解速度が 10 nm/s になるときのヒドロキシカルボン酸構造の部分のモル分率を $a\%$ とするとき、上記感放射線組成物中の共重合体のヒドロキシカルボン酸構造のモル分率を $(a+5)\%$ 以上、 $(a+2.0)\%$ 以下の範囲としたパタン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項１】基板上に感放射線組成物からなる塗膜を形成する工程、該塗膜にボタン状に放射線を照射する工程、上記放射線の照射後に上記基板を加熱する工程、上記基板の加熱後に上記塗膜を濃度ｂ％のアルカリ水溶液にさらして、放射線の未照射部を除去する工程を含むことを特徴とするボタン形成方法において、上記感放射線組成物は、一般式（１）

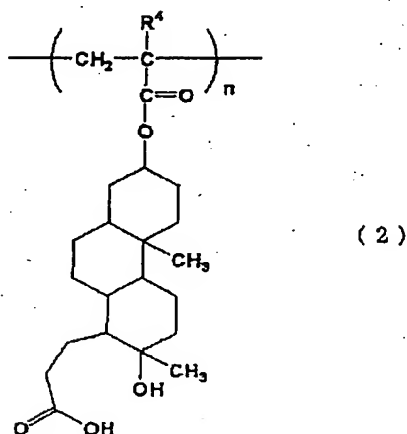
【化1】



(ただし、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^3 は水素原子又は炭素原子 1 ～ 10 の炭化水素基を表し、A は炭素原子 C^1 、 C^2 と共に脂環式炭化水素基を構成するために必要な複数個の原子を表し、 x 及び y は、それぞれ 0、1 又は 2 であり、かつ、 $x + y = 1$ 又は 2 の条件を満たし、 n は正の整数を表す) で示される構造を有する重合体と、放射線の照射により酸を発生する化合物とを含み、上記重合体の塗膜が、上記濃度 $b\%$ のアルカリ水溶液中での溶解速度が 10 nm/s になるときの上記一般式 (1) で示される構造のモル分率を $a\%$ とするとき、上記感光放射線組成物中の上記重合体を、上記一般式 (1) で示される構造のモル分率が $(a + 5)\%$ 以上、 $(a + 20)\%$ 以下の範囲 (ただし $(a + 20)\%$ が 100% を越えるときは 100% 以下とする) とすることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】請求項 1 に記載のボタン形成方法において、上記一般式 (1) で示される構造は、一般式 (2)

【化2】



(ただし、R' は水素原子又はメチル基を表し、n は正 50

の整数を表す)で示される構造であることを特徴とする
パターン形成方法。

【請求項3】請求項1又は2記載のボタン形成方法において、上記アルカリ水溶液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることを特徴とするボタン形成方法。

【請求項４】請求項１から３のいずれかに記載のボタン形成方法において、上記放射線の照射により酸を発生する化合物は、上記重合体１００重量部に対して０．１重量部から５．０重量部の範囲であることを特徴とするボタン形成方法。

【請求項 5】基板上にレジストパターンを形成する工程を有する半導体装置の製造方法において、上記レジストパターンは、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のボタン形成方法により形成されたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

{ 0 0.0 1 }

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置等の製造プロセスにおける微細加工技術に用いられるボタン形成方法及びこの形成方法を用いた半導体装置の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】半導体等の電子装置中にミクロンあるいはサブミクロン単位の微細パターンをつくり込むフォトリソグラフィ技術は、量産微細加工技術の中核を担ってきた。最近の半導体装置の高集積化、高密度化の要求は、微細加工技術に多くの進歩をもたらした。特に最小加工寸法が露光波長に迫るのに伴い、高圧水銀ランプの g 線 (436nm)、i 線 (365nm) から KrF エキシマレーザ (248nm) と、より短波長の光源を用いたフォトリソグラフィ技術が開発されてきた。これら露光波長の変更に応じて、フォトレジストもそれぞれの波長に対応した材料が開発されてきた。従来、これらの波長に適したフォトレジストでは、各々感光剤或いは感光機構は異なるが、いずれもフェノール構造を有する樹脂又は高分子材料の水溶性アルカリ可溶性を利用した水性アルカリ現像が工業的に利用されてきた。これら樹脂や高分子材料は必然的に芳香環を多く含み、これはレジストパターン形成後のドライエッチング工程でのエッチング耐性を高める化学構造要素でもあった。

【0003】このようなフェノール構造を有する樹脂を用いたネガ型レジストとしては、特開昭62-164045号公報記載の架橋型のものと、特開平4-165359号公報記載の溶解阻害型のものがある。いずれの場合も、膨潤することなくサブミクロンの微細パタンの形成が可能である。

【0004】近年、最小加工寸法が0.25ミクロンよりさらに小さい領域のフォトリソグラフィとしてArFエキシマレーザ（193nm）を光源に用いたフォトリ

ソグラフィへの期待が大きくなっている。しかし、この波長は芳香環による吸収極大にあたり、フェノール構造を主成分とする従来工業的に利用されてきたフォトレジスト材料では、露光潜像が形成できるのはフォトレジスト膜の極表面に限定され、水性アルカリ現像により微細なレジストパターンを形成するのが困難であった。

【0005】これに対して、この波長領域で透過率が高く、かつドライエッチング耐性も高い種々のレジスト材料が提案されている。ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外線領域で透明で、芳香環に代えてドライエッチング耐性をレジスト材料に付与できる化学構造として、アダマンタン骨格の利用が特開平4-39665号公報、特開平5-265212号公報に、同様にノルボルナン骨格の利用が特開平5-80515号公報、特開平5-257284号公報に開示されている。また、これらの構造に加え、トリシクロデカニル基等、脂環族構造一般が有効であることは特開平7-28237号公報、特開平8-259626号公報に開示されている。

【0006】ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外線領域で透明な化学構造を持った高分子で、水性アルカリ現像性可能にしたレジスト材料に関しては、特開平4-39665号公報、特開平4-184345号公報、特開平4-226461号公報、特開平5-80515号公報等で開示されているように、アクリル酸又はメタクリル酸のカルボン酸構造を利用することが試みられている。これらでは、水性アルカリ現像で現像液に溶解する部分の水性アルカリ可溶性を、アクリル酸又はメタクリル酸のカルボン酸構造によっている。また、特開平8-259626号公報には、メタクリル酸エステル側鎖に導入された脂環族構造にカルボン酸基を付与した高分子化合物が開示されている。

【0007】従来アルカリ可溶性基として用いられてきたフェノール構造では、 $pK_a=10.0$ （フェノール）であるのに対して、これらカルボン酸構造では、 $pK_a=4.8$ （酢酸）と値が低く酸性度が高い。従って、それらをベース樹脂のアルカリ可溶性基として用いる場合、一般に同じモル分率では、カルボン酸構造を有する樹脂の方が水性アルカリ中での溶解速度が大きく、またフェノール構造を有する樹脂が溶けない低濃度のアルカリ現像液中でも、カルボン酸構造を有する樹脂は溶解する。

【0008】上記のようなカルボン酸を有する樹脂を用いた場合、特開昭62-164045号公報に見られるような架橋剤を用いると、架橋した部分、つまり硬化した部分にも酸性度が高いカルボン酸の一部が残存するために、そこにアルカリ現像液が浸潤し、膨潤することについては配慮されていなかった。また、特開平4-165359号公報に見られる、露光で発生した酸で溶解阻害作用のある化合物が形成されるものを用いると、カル

ボン酸を有する樹脂では溶解のコントラストがつかず、ネガ型レジストにならないということについて配慮されていなかった。

【0009】これに対してカルボン酸構造を有する樹脂を用いて、非膨潤でネガ型のパターンを形成する方法としては、 γ -又は δ -ヒドロキシカルボン酸構造が、酸触媒反応により γ -ラクトン又は δ -ラクトン構造に変わることを利用したものが特開平11-109627号公報に見られる。さらに、このヒドロキシカルボン酸構造を側鎖に有するアクリレートポリマー及びメタクリレートポリマーが、高い解像性能を示す化合物として、特願平11-356969号公報に報告されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前述した γ -ヒドロキシカルボン酸構造又は δ -ヒドロキシカルボン酸構造を側鎖に有する重合体では、酸触媒により、分子内において効率良くエステル化して、5員環又は6員環構造のラクトンを形成する。その結果、カルボン酸の数が大きく減少する。従って、反応が分子間で起き、しかもカルボン酸の数が露光部と未露光部でほとんど変化しない架橋反応とは異なり、露光されて不溶化する部分に現像液の浸透が起きにくく、現像後のパタンの膨潤を抑制することができる。しかし、ArFエキシマレーザでのパターン形成に求められている0.12ミクロンレベルの微細なパターン形成では、上記のようなカルボン酸が減少する系においても、現像液の浸透を抑制しきれずに膨潤してしまったり、パタンの線間にレジスト膜が残ってしまったりして、良好な形状を持ったパターンを得ることができなかった。

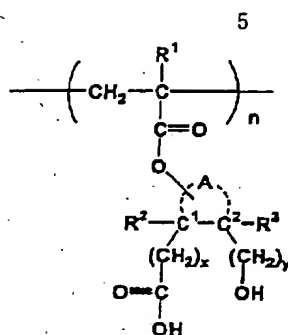
【0011】本発明の第1の目的は、上記のような現像液の浸透による膨潤やパタンの線間にレジスト膜が残るといったような解像度の劣化の原因を取り除き、高解像度なパターン形成が可能なネガ型のパターン形成方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、そのようなパターン形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成するために、本発明のパターン形成方法は、基板上に感放射線組成物からなる塗膜を形成する工程、この塗膜にパターン状に放射線を照射する工程、放射線の照射後に基板を加熱する工程、基板の加熱後に塗膜を濃度b%のアルカリ水溶液にさらして、放射線の未照射部を除去する工程を含むもので、感放射線組成物が、一般式(1)

【0013】

【化3】



(ただし、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^3 は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を表し、 A は炭素原子 C^1 、 C^2 と共に脂環式炭化水素基を構成するために必要な複数個の原子を表し、 x 及び y は、それぞれ0、1又は2であり、かつ、 $x+y=1$ 又は2の条件を満たし、 n は正の整数を表す)で示される構造を有する重合体と、放射線の照射により酸を発生する化合物とを含み、上記重合体の塗膜が、濃度 $b\%$ のアルカリ水溶液中での溶解速度が 10 nm/s になるときの一般式

(1)で示される構造のモル分率を $a\%$ とすると、感放射線組成物中の重合体を、一般式(1)で示される構造のモル分率が $(a+5)\%$ 以上、 $(a+20)\%$ 以下の範囲(ただし $(a+20)\%$ が 100% を越えるときは 100% 以下とする)とするようにしたものである。

【0014】また、上記第2の目的を達成するために、本発明の半導体装置の製造方法は、基板上にレジストパターンを形成する工程を有し、このレジストパターンを上記のパターン形成方法により形成するようにしたものである。

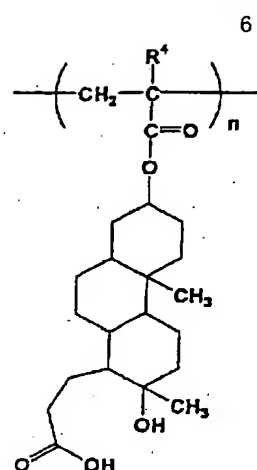
【0015】上記のパターン形成方法で、基板上に感放射線組成物からなる塗膜を形成した後に、基板を 100°C 程度に加熱することが好ましい。塗膜中に水分を含まない方が高感度であるからである。

【0016】 A と C^1 、 C^2 で構成される環構造としては、単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基等が挙げられる。一般式(1)で示される構造を有する重合体としては、 γ -又は δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有する重合体が好ましい。

【0017】さらに、上記重合体の一般式(1)で示される構造は、下記の一般式(2)

【0018】

【化4】



(ただし、式中 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 n は正の整数を表す)で示される構造であることが好ましい。解像性能、ドライエッチング耐性、保存安定性の面で特に効果的であるためである。式において、 R^4 は水素原子又はメチル基であるが、重合体の主鎖付近の極性が高くなる方が好ましく、メチル基よりも水素原子である方がより望ましい。なお、ここで重合体とは、共重合体も含む広義のポリマーである。

【0019】前述の微細パターン形成を、一般式(1)のモル分率が $a\%$ 未満の重合体を用いて行った場合、重合体が濃度 $b\%$ のアルカリ現像液に対して不溶であったり、十分な溶解性を持たないことからパターン形成ができない。また、一般式(1)のモル分率が $a\%$ 以上、 $(a+5)\%$ 未満の重合体を用いた場合、例えばラインアンドスペースパタンの線間にレジスト膜が残ってしまう。そのときのレジスト断面形状の模式図を図1に示す。また、一般式(1)のモル分率が $(a+20)\%$ より多い重合体を用いた場合、ラインアンドスペースパタンの膨潤が発生する。そのときのレジスト断面形状の模式図を図2に示す。それに対して、一般式(1)のモル分率が $(a+5)\%$ 以上、 $(a+20)\%$ 以下の重合体を用いた場合は、良好なパターンを得ることができる。そのときのラインアンドスペースパタンの断面形状の模式図を図3に示す。

【0020】ArFエキシマレーザを用いて、 $0.12\text{ }\mu\text{m}$ レベルのパターン形成を行った場合、たとえレベソニン型位相シフトマスクのような超解像露光技術を用いたとしても、露光プロファイルはかなり劣化している。例えばラインアンドスペースパタンの未露光部での光強度は完全に0にはならず、そこにも僅かながら光が当たる。そのため、パタンの線間でも酸触媒反応によるカルボン酸の減少が僅かながら起こる。その結果、一般式(1)のモル分率が $(a+5)\%$ 未満の重合体は濃度 $b\%$ のアルカリ水溶液中では不溶となり、パタンの線間にレジスト膜が残ってしまう。また、逆に露光部においては、パタンの中心から少しずれたところでは、光強度がパターン中心部に比べて弱くなっている。このため、酸

触媒反応によるカルボン酸の減少が充分には起こらない。その結果、一般式(1)のモル分率が $(a+20)\%$ より多い重合体は、相対的にパタンの中心から少し離れたところに未反応カルボン酸が多く残存することになり、濃度 $b\%$ のアルカリ現像液の浸透を抑制しきれず膨潤してしまう。これらのことより、一般式(1)のモル分率が $(a+5)\%$ 以上、 $(a+20)\%$ 以下の範囲であるような重合体を用いることによって、濃度 $b\%$ のアルカリ現像液の浸透による膨潤やパタンの線間にレジスト膜が残るといったような解像度の劣化を引き起こさず、高解像度なパタン形成が可能となる。さらには、一般式(1)のモル分率が $(a+5)\%$ 以上、 $(a+10)\%$ 未満の範囲であるような重合体を用いることが、高解像度なパタン形成だけでなく高感度化の面からもより好ましい。

【0021】本発明で用いられる上記重合体において、一般式(1)で示される構造以外の構成要素は、共重合を構成するものであれば特に限定されないが、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリロイロキシ β 、 β -ジメチル γ -ブチロラクトン、アクリロイロキシアンドロステロン、エチル(α -ヒドロキシエチル)アクリレート、無水マレイン酸とノルボルネンとの共重合体、無水シトラコン酸とノルボルネンとの共重合体等が挙げられる。また、これら2種類以上を同時に用いてもよい。また、無水マレイン酸又は無水シトラコン酸とノルボルネンとの共重合体はSEM耐性、ドライエッチング耐性の面で効果的である。

【0022】上記重合体の重量平均分子量は、800~500,000が好ましく、より好ましくは1,000~30,000である。

【0023】放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、酸発生剤という)としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジメチルフェニルスルホニウムトリフレート、ジメチル-4-ヒドロキシナフチルトリフレート等のオニウム塩、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフチルイミド、N-メタンスルホニルオキシナフチルイミド、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシスクシイミド、N-パーフルオロオクタンスルホニルオキシスクシイミド等のスルホニルオキシイミド、さらにはスルホン酸エステル等が挙げられるが、放射線、例えばArFエキシマレーザ等の照射により酸を発生するものであればよく、これらに限定されるものではない。またこれらの酸発生剤は、2種類以上を同時に用いてもよい。これらの酸発生剤は、上記重合体100重量部に対して、0.1重量部から50重量部の範囲で用いるのが望ましく、0.5重量部から20重量部の範囲で用いるのがより望ましい。

【0024】また本発明の感光性組成物には、解像性向上やプロセス安定性及び保存安定性向上のための、2-

ベンジルピリジン、フェニルピリジン、トリペンチルアミン、トリエタノールアミンなどの塩基性化合物や、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラペンチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルホスホニウム等の塩を添加してもよい。これら塩基性化合物や塩は、用いる酸発生剤に対して、0.01重量部から100重量部を添加することが望ましい。

【0025】本発明で用いる放射線は250nm以下の遠紫外光、ArFエキシマレーザ光のような真空紫外光が挙げられる。なお電子線、EUV、エクソ線等も用いることができる。

【0026】本発明で所望のパタンの放射線を照射する際は、通常ArFエキシマレーザ光のような真空紫外光をマスクやレチクルを介して所定のパタン状にする。この際、変形照明法や位相シフトマスクに代表される超解像技術を用いた場合に、より高解像性のパタンが得られるので望ましい。

【0027】前述の濃度 $b\%$ のアルカリ水溶液は、炭素数1から5のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることが望ましい。アルカリ水溶液の濃度は0.01%から10%の範囲が好ましく、0.04%から2.4%の範囲がより好ましい。

【0028】本発明の半導体装置の製造方法は、上記のようにレジストパタンを形成し、それをもとに、基板又は半導体層をエッチング加工するか、或いはイオンを打ち込みをして、半導体素子を形成する。エッチング加工法としては、プラズマエッチング、反応性イオンエッチング、反応性イオンビームエッチング等のドライエッチング法や、ウェットエッチング法が挙げられる。

【0029】本発明の半導体装置の製造方法において加工される基板としては、CVD法や熱酸化法で形成された二酸化珪素膜、塗布性ガラス膜等の酸化膜、或いは窒化珪素膜等の窒化膜が挙げられる。またアルミニウムやその合金、タングステン等の各種金属膜、多結晶シリコン等が挙げられる。

【0030】本発明の半導体装置の製造方法で作られる素子、特にメモリ素子は、微細なパタン形成が可能であることから、その集積度を上げることができる。従って、素子を小さく作ることができるため、1枚のウエハから取れる素子の数が増えて、歩留まりが向上する。またビットコストの低減が可能である。従って、不揮発性半導体記憶装置であるフラッシュメモリや、DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の製造に適している。

【0031】

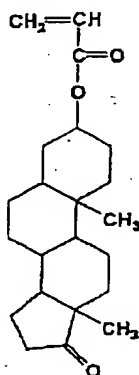
【発明の実施の形態】実施例1

アンドロステロン5.0g、ピリジン1.5gをテトラヒドロフラン200mlに溶解し、そこにアクリル酸クロリド1.6gをテトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液を0℃で滴下した。滴下後、さらに室温で12時

間攪拌後、沈殿しているピリジンの塩酸塩を濾別した。濾液に酢酸エチル150mlを加え、水100mlで4回水洗した。水洗後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下に溶媒を取り除くと、残分は結晶化した。これをエタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒から再結晶を行い、下記の式で表される白色の化合物(3)を得た。

【 0 0 3 2 】

【化5'】

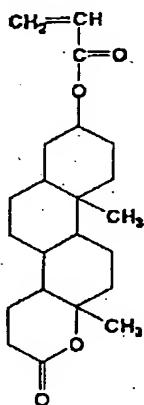


(3)

得られた上記の化合物(3) 4.0 gを酢酸100 mlに溶解し、過酸化水素水50 mlを加え、35℃で12時間攪拌した。反応後、溶媒を減圧留去して減らし、1000 mlの水の中に注いだ。沈殿物を濾別、乾燥して、 δ -ラクトン構造を有する下記の式で表されるアクリレートモノマー(4)を得た。

【 0 0 3 3 】

【化6】



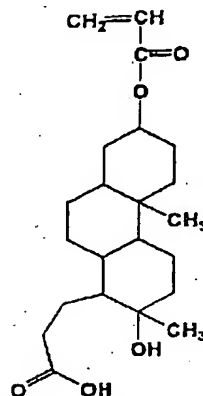
(4)

上記のように合成したアクリレートモノマー（４） 3.0 g をテトラヒドロフラン 150 ml に溶解し、0.2 N 水酸化ナトリウム水溶液 100 ml をを加え、3 時間攪拌した。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約 150 ml を加えて抽出を 2 回行い、得られた有機層を 100 ml の水で 2 回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して減らし、n-ヘキサン 300 ml に注いだ。沈殿物を濾別、乾燥して、 δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有するアクリレートモノマー（５）

を得た。得られたモノマーの構造は、種々の分析法から下記の構造であることが分かった。

【 0 0 3 4 】

【化7】

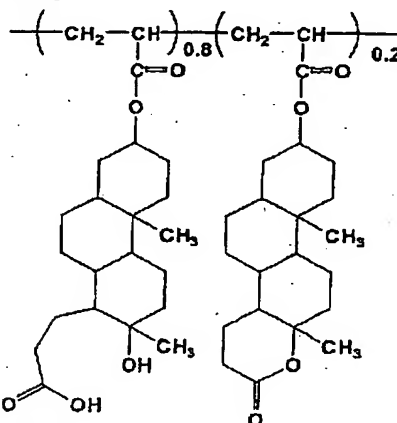


(5)

δ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するアクリレートモノマー (5) 0.302 g (8.0×10^{-4} モル) と、δ-ラクトン構造を有するアクリレートモノマー (4) 0.072 g (2.0×10^{-4} モル) をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解し、10 分間窒素バブリングを行った。続いて、重合開始剤として (2RS、2'RS)-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.02 g を加え、窒素雰囲気下、摂氏 20 度で 10 時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン 300 ml に溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ、濾別、乾燥して、ポリマー (6) を得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から δ-ヒドロキシ酸構造のモル分率 80% のアクリレートポリマー (6) であることが分かった。なお、アクリレートポリマー (6) の式は、δ-ヒドロキシ酸構造の部分 0.8 と δ-ラクトン構造を有する部分 0.2 が共重合しているように記載しているが、実際の構造は通常のランダムな共重合体であって、それぞれの比率が 8 対 2 であることを示しているだけである。これは以下のポリマーの式でも同様である。

【 0 0.3 5 】

【化8】



(6)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチ

レン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が5,400、数平均分子量が4,500であった。

【0036】上記の合成例のように、重合に用いる δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有するアクリレートモノマー(5)と δ -ラクトン構造を有するアクリレートモノマー(4)の割合をコントロールすることによって、異なるモル分率の δ -ヒドロキシ酸構造を有するアクリレートポリマーを合成した。

【0037】合成した異なるモル分率の δ -ヒドロキシ酸構造を有するアクリレートを含む共重合体の塗膜の濃度0.05%のテトラメチルアンモニウム水溶液中の溶解速度とモル分率の関係を調べた。上記重合体100重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1200重量部に溶解し、シリコン基板上に、上記の溶液を回転塗布した。塗布後100℃で2分間加熱処理して、膜厚0.30ミクロンの膜を形成した。溶解速度は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.05重量%)中で、塗布した膜が無くなるまでの時間を測定し、それと塗布した膜厚から単純に求めた。膜が溶けきらない部分については、その現像時間中に減少した膜厚より溶解速度を求めた。結果を図4に示す。これによると、 δ -ヒドロキシカルボン酸のモル分率が68%で溶解速度が10nm/sになり、アルカリ現像液に対して十分な溶解性を持つことが分かった。

【0038】次に、上記共重合体100重量部に対して、酸発生剤トリフェニルスルホニウムノナフレート1重量部、4-フェニルピリジン0.2重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1200重量部に溶解し、これを孔径0.20ミクロンのテフロン(登録商標)フィルターを用いて濾過し、レジスト溶液とした。

【0039】ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後100℃で2分間加熱処理して、膜厚0.30ミクロンのレジスト膜を形成した。ArFエキシマレーザステッパー(ISI Microstep, NA=0.60)を用いて、レベンソン型の位相シフトマスクを介してこのレジスト膜の露光を行った。露光後100℃で2分間露光後ベークを行った。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.05重量%)で30秒間現像を行い、続いて15秒間純水でリンスした。

【0040】ラインアンドスペースパタンの形成を行った結果、 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が68%未満の重合体を用いたレジストの場合、未露光部のレジスト膜が現像液に対して溶解せず、パタン形成ができなかった。 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が68%以上73%未満の重合体を用いたレジストの場合、パタン線間にレジスト膜が残ってしまい、0.12ミクロン以下のパタン形成ができなかった。 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が73%以上、78%未満の重合体を用いたレジストの場合、露光量20mJ/cm²で、ネガ型の0.1

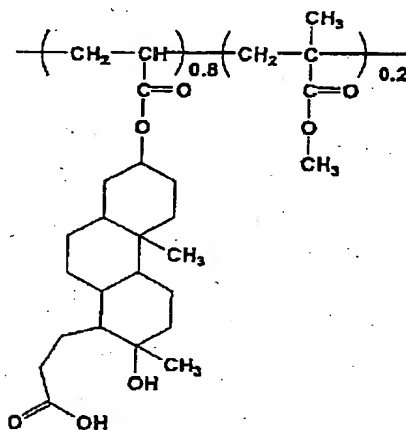
0ミクロンラインアンドスペースパタンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。また、 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が78%以上、88%以下の重合体を用いたレジストの場合、露光量25mJ/cm²で、ネガ型の0.10ミクロンラインアンドスペースパタンが得られた。若干感度は低下したものの、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が88%より多い重合体を用いたレジストの場合、パタンが膨潤してしまい、0.12ミクロン以下のパタン形成ができなかった。

【0041】実施例2

実施例1に示した合成例に従って、 δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有するアクリレートモノマー(5)0.302g(8.0×10⁻⁴モル)と、メチルメタクリレートモノマー0.02g(2.0×10⁻⁴モル)を重合した。得られた重合体の構造は、種々の分析法から δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率80%の重合体(7)であることが分かった。

【0042】

【化9】



(7)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、この重合体のポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が6,000、数平均分子量が5,100であった。

【0043】上記の合成例のように、重合に用いる δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有するアクリレートモノマー(5)とメチルメタクリレートモノマーの割合をコントロールすることによって、異なるモル分率の δ -ヒドロキシ酸構造を有するアクリレートを含む共重合体を合成した。

【0044】実施例1と同様に、異なるモル分率の δ -ヒドロキシ酸構造を有する重合体の塗膜の濃度0.05%のテトラメチルアンモニウム水溶液中の溶解速度とモル分率の関係を調べた。結果を図5に示す。これによると、 δ -ヒドロキシカルボン酸のモル分率が27%で濃度0.05%のテトラメチルアンモニウム水溶液中で溶

解速度が 10 nm/s になり、アルカリ現像液に対して充分な溶解性を持つことが分かった。

【0045】次に、実施例1と同様に、ラインアンドスペースパタンの形成を行った。 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が27%未満の重合体を用いた結果、未露光部のレジスト膜が濃度0.05%の現像液に対して溶解せず、パタン形成ができなかった。 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が27%以上32%未満の重合体を用いた結果、パタン線間にレジスト膜が残ってしまい、0.12ミクロン以下のパタン形成ができなかった。 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が32%以上、37%未満の重合体を用いた結果、露光量 15 mJ/cm^2 で、ネガ型の0.10ミクロンラインアンドスペースパタンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。また、 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が37%以上、47%以下の重合体を用いた結果、露光量 20 mJ/cm^2 で、ネガ型の0.10ミクロンラインアンドスペースパタンが得られた。若干感度は低下したものの、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が47%より多い重合体を用いた結果、パタンが膨潤してしまい、0.12ミクロン以下のパタン形成ができなかった。

【0046】実施例3

図6に公知のMOS（金属-酸化物-半導体）型トランジスタの断面図を示す。このトランジスタは、ゲート電極18に印加する電圧により、ソース電極16及びドレイン電極17間に流れるドレイン電流を制御する構造となっている。なお、図において、11は基板、12はフィールド酸化膜、13はソースコンタクト、14はドレインコンタクト、15は多結晶シリコン、19は保護膜である。

【0047】ここでこのような構造を作る工程は、十数工程からなるが、それらを大きく分けるとフィールド酸化膜形成までの工程と、ゲート形成までの工程と、最終工程の3つにグループ分けすることができる。ここではじめのフィールド酸化膜形成までの工程（図7）には、窒化シリコン膜上でレジストパタンを形成する工程が含まれる。このフィールド酸化膜形成を以下の実施例のようにして行った。

【0048】公知の方法により、図7（a）の様にp型シリコンウエハ21上に50nmの酸化膜22を形成し、その上にプラズマCVDにより、200nmの窒化シリコン膜23を形成し基板とする。この基板に、実施例1に示した材料、方法により0.30ミクロンラインのレジストパタン24の形成を行う（図7（b））。このレジストパタン24をマスクとして、公知の方法で窒化シリコン膜23をエッチングした後（図7（c））、このレジストを再びマスクにして、チャンネルストップパのためのホウ素のイオン打ち込みを行う。レジストを剥

離後（図7（d））、窒化シリコン膜23をマスクとする選択酸化により、素子分離領域に1.2ミクロンのフィールド酸化膜12、25を形成する（図7（e））。

【0049】このあと公知の方法に従い、ゲート形成の工程と最終工程を行った。窒化シリコン膜をエッチング後、ゲートを酸化し、多結晶シリコンの成長を行う（図7（f））。この基板に、実施例1に示したパタン形成方法を用いて、0.10ミクロンラインのレジストパタン27の形成を行う（図7（g））。このレジストパタンをマスクとして、公知の方法で多結晶シリコンのエッチングを行い、ゲート28を形成する（図7（h））。ソース、ドレインの薄い酸化膜をエッチングし、次いでゲート28とソース、ドレインにヒ素を拡散し、ゲートとソース、ドレイン領域に酸化膜を形成する。ゲート、ソース、ドレインへのアルミニウム配線のためのコンタクトを開孔し、アルミニウム蒸着とパタンニングを行い、さらに保護膜を形成し、ボンディングのためのパッドを開講する。このようにして図6のようなMOS型トランジスタが形成される。

【0050】ここではMOS型トランジスタについて、特にフィールド酸化膜の形成方法を記述したが、本発明はこれに限らないのは言うまでもなく、他の半導体素子の製造方法、工程に適用できる。

【0051】実施例4

実施例1又は2に示したパタン形成方法を使って半導体メモリ素子を作製した。図8は素子の製造の主な工程を示す半導体装置の断面図である。図8（a）に示すように、P型のSi半導体31を基板に用い、その表面に公知の素子分離技術を用い素子分離領域32を形成する。次に、厚さ150nmの多結晶Siと厚さ200nmのSiO₂を積層した構造のワード線33を形成し、さらに化学気相成長法を用いて、150nmのSiO₂を被着し、異方的に加工してワード線の側壁にSiO₂のサイドスペーサ34を形成する。次に、通常の方法でn拡散層35を形成する。

【0052】次に図8（b）に示すように、通常の工程を経て多結晶Si、高融点金属、金属シリサイド又はこれらの積層膜からなるデータ線36を形成する。次に図8（c）に示すように、通常の工程を経て多結晶Siからなる蓄積電極38を形成する。その後、Ta₂O₅、Si₃N₄、SiO₂、BST、PZT、強誘電体又はこれらの複合膜等を被着し、キャパシタ用絶縁膜39を形成する。引き続き多結晶Si、高融点金属、高融点金属シリサイド又はAl、Cu等の低抵抗な導体を被着し、プレート電極40を形成する。次に図8（d）に示すように、通常の工程を経て配線41を形成する。次に通常の配線形成工程やパッシベーション工程を経てメモリ素子を作製した。なお、ここでは、代表的な製造工程のみを説明したが、これ以外は通常の製造工程を用いた。また、各工程の順番が前後しても本発明は適用できる。

【0053】上記素子製造工程における素子分離領域32を形成する工程、ワード線33を形成する工程、サイドスペーサ34を形成する工程、蓄積電極38を形成する工程のリソグラフィ工程では実施例1に示したパタン形成方法を適用し、データ線36を形成する工程、キャパシタ用絶縁膜39を形成する工程、プレート電極40を形成する工程、配線41を形成する工程のリソグラフィ工程では実施例2に示したパタン形成方法を適用した。

【0054】しかし、ネガ型レジストでパタン形成するのが不向きな工程やパタンの寸法が大きい工程には本発明は必ずしも適用する必要はない。例えばバッシェンション工程での導通孔形成工程や、イオン打ち込みマスク形成用工程のパタン形成には本発明は適用しなかった。

【0055】次に、リソグラフィで形成したパタンについて説明する。図9は、上記工程で製造したメモリ素子のパタンのメモリ部のパタン配置を示す。42がワード線、43がデータ線、44がアクティブ領域、45が蓄積電極、46が電極取り出し孔のパタンである。この例においても、ここに示した46の電極取り出し孔形成以外のすべてに本発明の実施例1又は2のパタン形成を用いた。ここに示したパタン形成以外でも最小設計ルールを用いている工程では本発明を用いることができた。

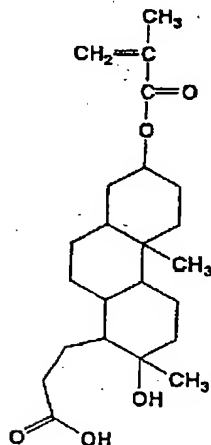
【0056】本発明を用いて作製した素子は、従来法を用いて作製した素子と比較し、パタン間の寸法を小さくできた。そのため同じ構造の素子が小さくでき、半導体素子を製造する際に1枚のウエハから製造できる個数が増え、歩留まりが向上した。

【0057】実施例5

実施例1と同様にして、ただし、アクリル酸クロリド1.6gに代えてメタクリル酸クロリド1.8gを用いて、 δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有するメタクリレートモノマー(8)を得た。得られたモノマーの構造は、種々の分析法から下記の構造であることが分かった。

【0058】

【化10】

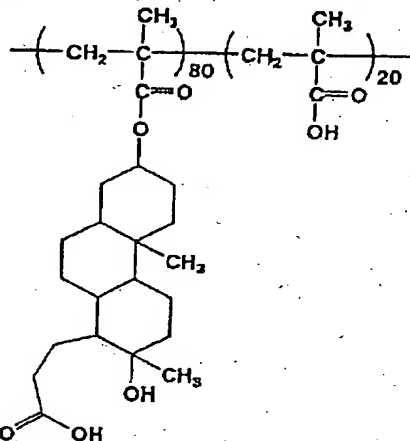


(8)

実施例1に示した重合法に従って、 δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有するメタクリレートモノマー(8) 0.31g (8.0×10^{-4} モル)と、メチルメタクリレートモノマー0.02g (2.0×10^{-4} モル)を重合した。得られた重合体の構造は、種々の分析法から δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率80%の重合体(9)であることが分かった。

【0059】

【化11】



(9)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、この重合体のポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が5,000、数平均分子量が4,000であった。

【0060】上記の合成例のように、重合に用いる δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有するメタクリレートモノマー(8)とメチルメタクリレートモノマーの割合をコントロールすることによって、異なるモル分率の δ -ヒドロキシ酸構造を有する重合体を合成した。

【0061】実施例1と同様に、異なるモル分率の δ -ヒドロキシ酸構造を有する重合体の塗膜の濃度0.05%のテトラメチルアンモニウム水溶液中の溶解速度とモル分率の関係を調べた。結果を図10に示す。これによると、 δ -ヒドロキシカルボン酸のモル分率が48%で濃度0.05%のテトラメチルアンモニウム水溶液中で溶解速度が10nm/sになり、アルカリ現像液に対して十分な溶解性を持つことが分かった。

【0062】次に、実施例1と同様に、ラインアンドスペースパタンの形成を行った。 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が48%未満の重合体を用いた結果、未露光部のレジスト膜が濃度0.05%の現像液に対して溶解せず、パタン形成ができなかった。 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が48%以上53%未満の重合体を用いた結果、パタン線間にレジスト膜が残ってしまい、0.12ミクロン以下のパタン形成ができなかった。 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が53%以上、58%未満の重合体を用いた結果、露光量15mJ/cm²で、ネガ型の0.10ミクロンラインアンドスペースパタンが得られ

た。この際、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。また、 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が58%以上、68%以下の重合体を用いた結果、露光量 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で、ネガ型の0.10ミクロンラインアンドスペースパタンが得られた。若干感度は低下したものの、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。 δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率が68%より多い重合体を用いた結果、パタンが膨潤してしまい、0.12ミクロン以下のパタン形成ができなかった。

【0063】

【発明の効果】重合体中の前記一般式(1)で表される構造のモル分率を制御することによって、現像液の浸透による膨潤や、パタンの線間にレジスト膜が残るといった解像度の劣化の原因を取り除いた高解像度のパタン形成が可能となり、さらにパタン間の寸法を小さくした半導体装置を製造することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 δ -ヒドロキシカルボン酸のモル分率がa%以上、(a+5)%未満の重合体を用いた場合のレジストパタンの断面模式図。

【図2】 δ -ヒドロキシカルボン酸のモル分率が(a+20)%より多い重合体を用いた場合のレジストパタンの断面模式図。

【図3】 δ -ヒドロキシカルボン酸のモル分率が(a+5)%以上(a+20)%以下の重合体を用いた場合のレジストパタンの断面模式図。

【図4】 δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有するモノマーと δ -ラクトン構造を有するモノマーから合成された重合体の塗膜の濃度0.05%のテトラメチルアンモニウム水溶液中の溶解速度と δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率の関係を表わす特性図。

【図5】 δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有するモノマーとメチルメタクリレートモノマーから合成された重合体の塗膜の濃度0.05%のテトラメチルアンモニウム水溶液中の溶解速度と δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率の関係を表わす特性図。

【図6】MOS(金属-酸化物-半導体)型トランジスタの断面図。

【図7】本発明のパタン形成方法を用いたフィールド酸化膜、及びシリコンゲートの形成方法を示す図。

10 【図8】本発明のパタン形成方法を用いた半導体メモリ素子の製造方法の過程の断面図。

【図9】メモリ素子を構成する代表的なパタンのメモリ部のパタン配置図。

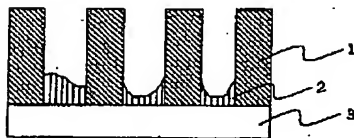
【図10】 δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有するメタクリレートモノマーとメチルメタクリレートモノマーから合成された重合体の塗膜の濃度0.05%のテトラメチルアンモニウム水溶液中の溶解速度と δ -ヒドロキシ酸構造のモル分率の関係を表わす特性図。

【符号の説明】

20 1…レジスト膜、2…レジスト残膜、3、11…基板、12、25…フィールド酸化膜、13…ソースコンタクト、14…ドレインコンタクト、15…多結晶シリコン、16…ソース電極、17…ドレイン電極、18…ゲート電極、19…保護膜、21…p型シリコンウエハ、22…酸化膜、23…窒化シリコン膜、24…レジストパタン、26…多結晶シリコン膜、27…レジストパタン、28…ゲート、31…P型Si半導体基板、32…素子分離領域、33、42…ワード線、34…サイドスペース、35…n拡散層、36、43…データ線、38、45…蓄積電極、39…キャパシタ用絶縁膜、40…プレート電極、41…配線、44…アクティブ領域、46…電極取り出し孔。

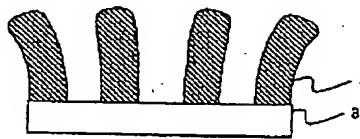
【図1】

図 1



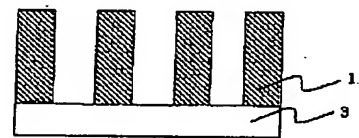
【図2】

図 2



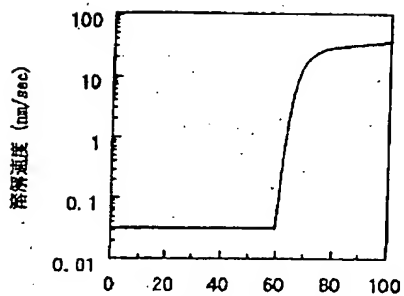
【図3】

図 3



【図 4】

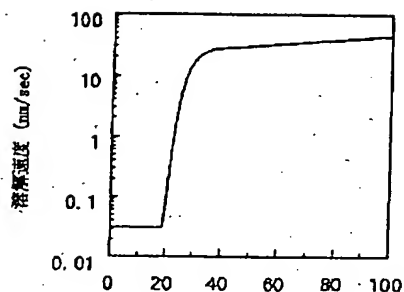
図 4



D-ヒドロキシ酸構造のモル分率 (%)

【図 5】

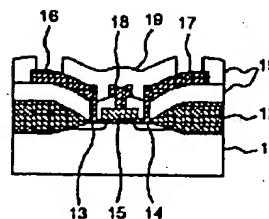
図 5



D-ヒドロキシ酸構造のモル分率 (%)

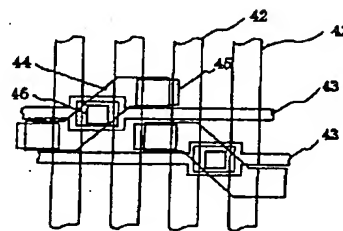
【図 6】

図 6



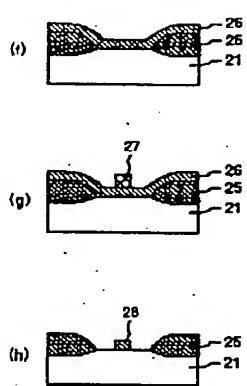
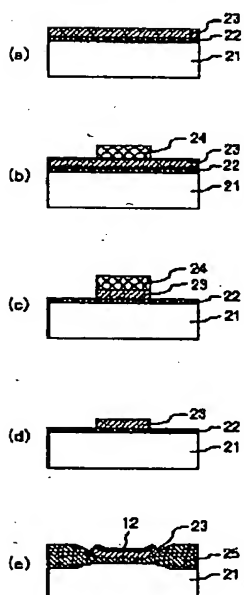
【図 9】

図 9



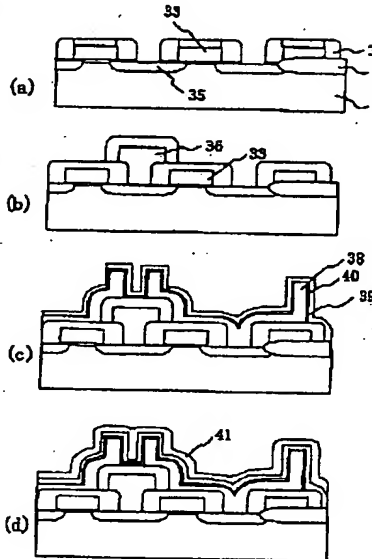
【図 7】

図 7



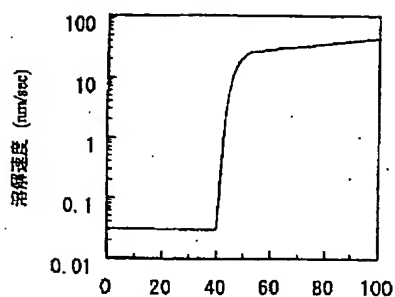
【図 8】

図 8



【図 10】

図 10



D-ヒドロキシ酸構造のモル分率 (%)

フロントページの続き

(72)発明者 服部 孝司

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 白石 洋

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 田中 稔彦

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 木村 香織

東京都小平市上水本町5丁目22番1号 株
式会社日立超エル・エス・アイ・システム
ズ内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA09 AB16 AC04

AC08 AD01 BD40 BE00 CB14

CB41 CB43 CB45 FA12 FA17

FA29 FA30

2H096 AA25 BA06 EA05 FA01 GA08